

## 유기 리간드 존재하에서 $\text{FeS}_{(s)}$ 의 중금속 제거 특성 연구

박 상 원 · 박 병 주  
계명대학교 환경과학대학  
(1998년 9월 21일 접수)

## Studies on the Heavy Metal Removal Characteristics of $\text{FeS}_{(s)}$ in the Presence of Organic Ligand

Sang-Won Park and Byung-Joo Park

Faculty of Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Taegu, Korea  
(Manuscript received 21 September, 1998)

The interfacial chemical behavior, lattice exchange and dissolution, of  $\text{FeS}_{(s)}$  as one of the important sulfide minerals was studied. Emphases were made on the surface characterization of hydrous  $\text{FeS}_{(s)}$ , the lattice exchange of  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{FeS}_{(s)}$ , and its effect on the dissolution of  $\text{FeS}_{(s)}$ , and also affect some organic ligands on that of both  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{FeS}_{(s)}$ .  $\text{Cu}(\text{II})$  which has lower sulfide solubility in water than  $\text{FeS}_{(s)}$  undergoes the lattice exchange reaction when  $\text{Cu}(\text{II})$  ion contacts  $\text{FeS}_{(s)}$  in the aqueous phase. For heavy metals which have higher sulfide solubilities in water than  $\text{FeS}_{(s)}$ , these metal ions were adsorbed on the surface of  $\text{FeS}_{(s)}$ . Such a reaction was interpreted by the solid solution formation theory.

Phthalic acid(a weak chelate agent) and EDTA(a strong chelate agent) were used to demonstrate the effect of organic ligands on the lattice exchange reaction between  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{FeS}_{(s)}$ . The  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  of  $\text{FeS}_{(s)}$  is 7 and the effect of ionic strength is not showed. It can be expected that phthalic acid has little effect on the lattice exchange reaction between  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{FeS}_{(s)}$ , whereas EDTA has very decreased the removal of  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{FeS}_{(s)}$ .

This study shows that stability of sulfide sediments was predicted by its solubility. The pH control of the alkaline-neutralization process to treat heavy metal in wastewater treatment process did not needed. Thereby, it was regarded as an optimal process which could apply to examine a long term stability of marshland closely in the treatment of heavy metal in wastewater released from a disused mine.

Key word :  $\text{FeS}_{(s)}$ , lattice exchange reaction, organic ligand, heavy metal.

### 1. 서 론

수질오염물질로서는 유기물질, 유지, 산 및 알칼리성 물질, 계면활성제, 농약, 중금속 및 기타 유독성물질들을 들 수 있다. 특히 이들 중 문제가 되는 것은 중금속과 미량의 화학물질들이다.<sup>1)</sup> 중금속의 독성이 인체에 미치는 영향과 주변 환경에 대한 심각한 오염도는 이미 잘 알려진 사실이다. 특히 혐기성 조건인 하상의 침전물 또는 퇴적물, 지하수, 혐기성 슬러지 반응조 등에서 많은 양의 중금속과 합성 유기화학물질들의 전이와 거동이 문제가 되고 있다. 이 문제를 이해하기 위한 시도로써 금속산화물/물, 탄산금속/물, 점토/물 등 다양한 형태의 고체/액체 계면간에서의 반응에 대해서 많은 연구가 되어 오고 있다.<sup>2)</sup> 최근에 황화중금속/물 시스템이 알려지고 있다. 대부분의 황화중금속( $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ )들은 아주 낮은 용해도를 가지고 있다. 이러한 황화중금속들은 조건에 따라 이론적으로 제시된 용해도보다 훨씬

높을 수 있다.<sup>3)</sup> 그리고 다른 중금속 침전물들과 흡착 및 격자교환반응, 그리고 용해반응 등을 하게 된다. 이 세가지 반응은 혐기성 조건에서 다른 성분의 황 시스템에서의 상호작용이 수용액상(aqueous phase)으로부터 중금속의 유지 또는 방출을 제어할 수 있다는 것을 명확하게 해 주는 아주 중요한 공정이라고 생각된다.<sup>4)</sup>  $\text{FeS}_{(s)}$ 는 다른 황화중금속들 보다 용해도가 아주 높기 때문에  $\text{FeS}_{(s)}$ 와 반응하여 다른 황화중금속을 형성하는 중금속들과 용해도에 따른 격자교환반응을 일으켜 용해도가 아주 낮은 안정한 화합물의 황화중금속을 형성하여 중금속을 처리할 수 있다.<sup>5)</sup>

천연 및 합성 유기물질들은 수환경에서 중금속의 수송과 퇴적을 지배하는 중요한 인자이다.<sup>6)</sup> 수용액 안에서의 유기 리간드와 금속이온과의 공존은 금속착물 형태의 결과로써 자주 나타난다. 이 결합으로써 고체/물 계면에서의 금속종의 교환기가 바뀌어 질 수 있다. 그러므로

이러한 착물 형성에 의해 금속이온의 특성이 변경될 수 있다. 자연의 수환경에는 Humic 물질과 같은 천연유기 리간드가 존재하고 있다. 이들은 FeS(s)에 의한 중금속 제거에 있어서 황화중금속 표면에서 금속-유기물의 착물형태로서 수환경으로부터 미량 중금속들을 제거하는데 매우 큰 영향을 미친다.<sup>7)</sup> 그러므로 황과 용존물질, 특히 유기 리간드 간의 화학반응으로써 수환경에서 중금속과 유독 오염물질의 전이와 거동을 명확하게 밝힐 수 있다. 또한, 이것은 폐수와 오염된 지하수 등의 처리에서 중금속과 독성오염물질의 제거에 중요한 자료가 될 것이다.

최근 선진외국에서는 폐광 주변에 소택지를 조성하여 유입된 폐광폐수 중에 존재하는 중금속들을 혐기성 상태에서 용해도가 매우 낮은 황화침전물로 변화시켜 처리하는 황화침전법을 실용화하고 있지만 소택지 내의 Humic 물질과 같은 천연 유기 리간드의 존재가 장기적인 안정성에 문제가 되고 있다.

따라서 본 연구는 혐기성 조건에서 FeS(s)와 Cu(II)간의 격자교환반응에 있어서 천연 유기 리간드 대신에 킬레이트제인 프탈산과 EDTA를 사용하여 FeS(s)/중금속 계면에서의 거동을 살펴봄으로서 폐수처리 공정에서 저농도의 중금속 처리 기술적용과 소택지 조성을 통한 폐광폐수 처리의 장기적 안정성을 예측하는데 적용시키고자 한다.

## 2. 이론적 배경

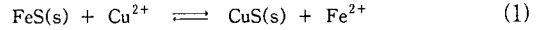
### 2.1. 반응 메카니즘

황과 전이금속이온의 반응은 크게 침전반응 ( $M^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons MS(s)$ )<sup>8)</sup>과 격자교환반응 ( $M_1^{2+} + MS(s) \rightleftharpoons M_1S(s) + M^{2+}$ , 여기에서  $M_1^{2+}$ 는  $MS(s)$ 보다 용해도가 낮은 황화중금속을 형성하는 금속이온이다.)<sup>9)</sup> 그리고 흡착반응 ( $M_2^{2+} + MS(s) \rightleftharpoons MS-M_2^{2+}$ , 여기에서  $M_2^{2+}$ 는 황화중금속인  $MS(s)$ 보다 용해도가 높은 황화중금속을 형성하는 금속이온이다)<sup>10)</sup>의 세가지로 나눌 수 있다. 따라서 FeS(s)와 Cu(II)와의 반응은 격자교환반응으로서 FeS(s)와 CuS의 각각의 이론적인 용해도는  $8 \times 10^{-19}$ ,  $8 \times 10^{-37}$ 이다.<sup>6)</sup>

### 2.2. 고체용액 형성

용액 속에서 두 고체상 간의 반응은 고체용액 형성 (Solid Solution Formation) 이론으로 설명할 수 있다.<sup>6)</sup> 자연상태에서 형성되는 고체는 순수한 고체상태로 되지 않으며 결정격자 안에서 성질이 서로 다른 성분에 의한 동형치환(Isomorphous Replacement)이 중요한 인자로 작용한다. 그리고 동형치환이 일어나면 고체상의 활동도를 감소시키고, 만일 고체들이 균일하다면, 즉 농도 감소가 없다면 균일 고체용액이라 할 수 있다. 고체용액 형성에 대한 열역학적인 문제는 Vaslow와 Boyd에 의해서 설명되어진다.<sup>11)</sup>

두-상(Two-phase)을 포함하는 계에 대한 이론적인 설명은 고체상의 FeS(s)와 액체상에 녹아 있는  $Cu^{2+}$ 의 경우처럼 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.



이것은 Cu(II)를 포함하는 용액에 고체 FeS(s)를 첨가하여 교반하면서 반응이 일어나도록 하면 일정시간이 지나서 평형이 일어난다. 이때 평형상수는 식 (2)와 같이 분배계수 D로 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{\{CuS(s)\} \cdot \{Fe^{2+}\}}{\{FeS(s)\} \cdot \{Cu^{2+}\}} = \frac{\frac{\{CuS(s)\}}{\{FeS(s)\}}}{\frac{\{Cu^{2+}\}}{\{Fe^{2+}\}}} \approx \frac{\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{Solid}}{\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{Liquid}} \quad (2)$$

여기서 { }는 활동도를 나타내고, [ ]는 농도를 나타낸다. 그리고 FeS(s)와 CuS(s)의 용해도곱 상수( $K_{so}$ )는 식 (3), (4)와 같다.

$$K_{so, FeS(s)} = \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot \{S^{2-}\}}{\{FeS(s)\}} \quad (3)$$

$$K_{so, CuS(s)} = \frac{\{Cu^{2+}\} \cdot \{S^{2-}\}}{\{CuS(s)\}} \quad (4)$$

분배계수 D를 각각의 고체성분의 용해도곱 상수로 나타내면 식 (5)와 같다.

$$D = \frac{K_{so, CuS(s)}}{K_{so, FeS(s)}} = \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot \{CuS(s)\}}{\{Cu^{2+}\} \cdot \{FeS(s)\}} = \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot X_{CuS(s)} \cdot f_{CuS(s)}}{\{Cu^{2+}\} \cdot X_{FeS(s)} \cdot f_{FeS(s)}} \quad (5)$$

여기서 X는 물분율의 비를 나타내고, f는 활동도계수 (activity coefficient)를 나타내며,  $f_{CuS}/f_{FeS}$ 는 1로 가정할 수 있으며 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$D \approx \frac{\{Fe^{2+}\} \cdot X_{CuS(s)}}{\{Cu^{2+}\} \cdot X_{FeS(s)}} \quad (6)$$

따라서 (1)식에 나타낸 것처럼 Fe(II)와 Cu(II)가 같은 수용액 속에 존재할 때 용해되는 정도는 각 물질의 용해도곱 상수 값에 의존함을 예상할 수 있다. 그러므로 용액 중에서 두 고체상 사이의 반응을 용해도곱 상수 값에 따라 이루어지는 고체용액 형성 이론으로써 격자교환 반응을 정량적으로 해석할 수 있다.

## 3. 실험 및 방법

### 3.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 시약으로서 FeS(s)(日本 純正化學(株)의 특급시약), NaCl, NaOH (Sigma Chemical Co.), Cu(II)(日本 純正化學(株)의 특급시약), 프탈산, EDTA (Aldrich사의 특급시약)를 사용하였다. 증류수는 탈이온된 초순수(DDW)를 사용하여 N<sub>2</sub> 기체로 2시간 bubbling 하여 사용하였다.

FeS(s)는 특급시약을 사용했으며, 고순도 N<sub>2</sub> 가스가 채워진 Atmosbag polyethylene chamber속에서 막자사발을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄한 시료는 170~200 메쉬로 선별하여 75~95 $\mu$ m의 입자크기를 사용했다.

### 3.2. 분석 방법

FeS(s)의 Zeta Potential 측정은 Zeta Master(Malvern Instruments, England)를 사용하여 측정하였다. 0.1M,

0.01M 및 0.001M NaCl 용액 500mL에 FeS<sub>(s)</sub>를 첨가하여 교반하면서 처음 pH를 측정하고 기록하였다. pH의 영향을 알아보기 위해 0.1N HCl과 0.1N NaOH로 pH 범위를 3~10으로 조절하였다.

### 3.3. 회분식 중금속 제거실험

FeS<sub>(s)</sub>/물 계면에서 Cu(II)의 제거실험은 batch법으로 실시하였다. 0.01M NaCl 용액 1000mL에 FeS<sub>(s)</sub>를 0.5g 첨가하고 Cu(II)와 유기 착화제의 농도를 조절하여 시료 용액을 만들고 이 용액을 질소가스로 bubbling시켜 혐기성 조건으로 만들었다. 이를 100mL polyethylene 병에 넣은 후 0.1N HCl과 0.1N NaOH 용액으로 pH를 3~10으로 조절하였다. 각 시료는 진탕기에 장치하여 24시간 동안 실온에서 교반하여 흡착시킨 후 최종 pH를 측정하고 0.45µm 필터로서 여과한 후 여액을 취해 유도결합쌍 방출 스펙트로포토미터(ICP, Jobin Yvon 38S, France)를 사용하여 잔류농도를 측정하여 그 제거량을 구하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. Zeta potential과 표면특성

Zeta potential(ZP)은 주어진 전기장내에서 입자의 이동속도를 레이저를 사용하여 측정하는 것이다. 콜로이드계의 중요한 성질은 주로 전기적 하전 또는 전위에 의해 결정되어 진다. 이온의 흡착도 전하량과 전위의 분포에 의해 결정되어지는 것으로 알려져 있다. 전위분포는 입자간에 대응하는 에너지를 결정하며 응집과 현탁에 대한 입자의 안정성에 큰 영향을 미치게 된다. ZP는 콜로이드 입자의 안정성의 척도를 나타내는 것으로 높은 값은 강한 분리와 안정된 콜로이드 상태를, 반면 낮은 값은 안정성이 낮은 불안정한 콜로이드 상태를 나타낸다.

흡착은 수용액중 흡착제의 전기적 표면특성과 흡착질의 용액온적 특성에 의해 결정된다. 혐기성 조건에서 여러 중금속과 FeS<sub>(s)</sub>/물과의 계면간의 반응을 설명하기 위해 FeS<sub>(s)</sub>의 전기적 표면특성을 이온강도를 변화시키면서 pH에 따른 ZP를 측정하여 조사하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 고체 표면전위는 pH가 증가함에 따라 표면전위가 양전위에서 음전위로 감소함을 알 수 있다. 전위가 0인 pH를 등전점(ZPC)이라 하는데, 이는 표면전위를 구성하는 이온(PDI)들의 알짜전하량이 0일 때이다. FeS<sub>(s)</sub>의 경우 ZPC가 약 7정도인 것을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 ZP는 3종류의 이온강도에서 측정하였으나 이온강도의 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 이는 이온강도를 구성하는 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup> 이온이 FeS<sub>(s)</sub> 고체 표면에 흡착이 되지 않음을 의미한다.

Fig. 2는 수용액 속에 존재하는 유기 리간드의 영향을 조사하기 위해서 금속착화력이 아주 강한 킬레이트제인 EDTA를 농도별로 첨가하여 ZP를 측정한 그림이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 EDTA를 첨가하면 전체적으로 전위값이 음의 값을 나타내는 것을 알 수 있다. EDTA의 농도가 증가하면 더욱더 낮은 음의 값을 나타내었다. 이것은 물속에서 H<sub>4</sub>L, H<sub>3</sub>L<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>2-</sup>, HL<sup>3-</sup>, L<sup>4-</sup>로 존재하는 EDTA가 FeS<sub>(s)</sub>의 고체표면과 결합하여 FeS-

EDTA의 착물(complex)을 형성함으로써 음이온인 카르복실기가 나타내는 zeta 전위값임을 추정할 수 있다.

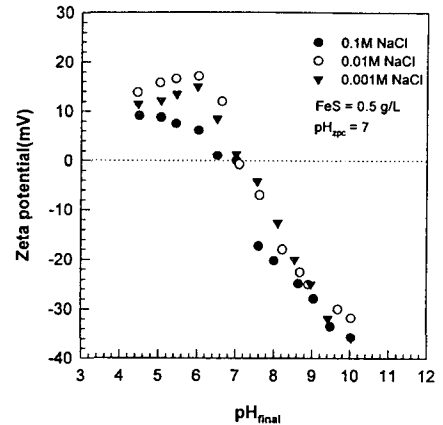


Fig. 1. Zeta potential of FeS<sub>(s)</sub> as a function of pH.

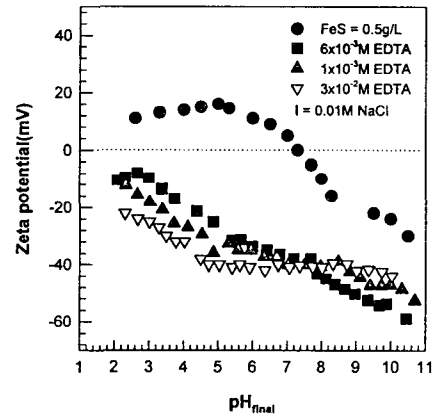


Fig. 2. Zeta potential of FeS<sub>(s)</sub> in the presence of EDTA as a function of pH.

### 4.2. 회분식 중금속 제거특성

천연 및 합성 유기물질은 수계에서 중금속의 수송과 퇴적을 지배하는 중요한 인자로서 인식되어 있다.<sup>41</sup> 수용액 안에서의 유기 리간드와 금속이온과의 공존은 금속착물 형태의 결과로써 자주 나타난다. 이 결합으로써 고체/물 계면에서의 금속종의 교환기가 바뀌어 질 수 있다.<sup>42</sup> 그러므로 이러한 착물 형성에 의해 금속이온의 특성이 변경될 수 있다. Cu(II)와 FeS<sub>(s)</sub>간의 격자교환반응에 있어서 유기 리간드의 영향을 알아보기 위해서 금속착화력이 비교적 약한 킬레이트제인 프탈산과 아주 강한 킬레이트제인 EDTA를 사용하였다.

Fig. 3(a), (b)는 FeS(S)에 의한 Cu(II)의 제거에 있어서 pH를 변수로 하여 다양한 농도의 프탈산을 사용하여 그 영향을 알아본 결과이다. 프탈산의 농도에 관계없이 전 pH 영역에서 Cu(II)는 100% 제거되었다. 이 결과는 폐수처리공정에서 중금속 처리에 널리 사용되고 있는 알칼리중화침전법의 pH 조절문제를 해결할 수 있음을 알

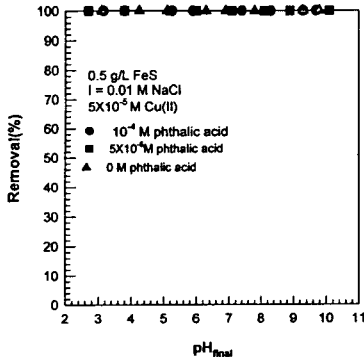


Fig. 3(a). The removal Cu(II) onto FeS<sub>(s)</sub> affected by the presence of phthalic acid.

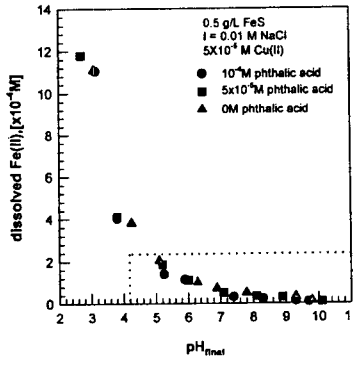


Fig. 3(b)

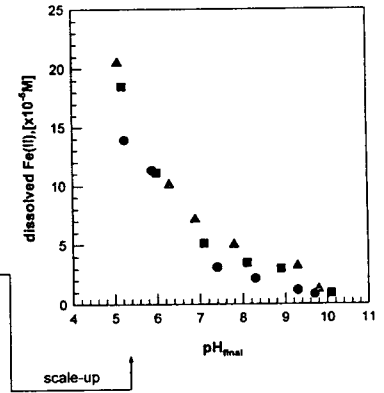


Fig. 3(c)

Fig. 3(b) and 3(c). The dissolution of FeS<sub>(s)</sub> affected by the presence of Cu(II) and phthalic acid.

수 있다. 또한 금속과 리간드의 비율을 1:1(Fig. 4(a)), 그리고 1:5(Fig. 4(b))로 하여 Cu(II)와 프탈산의 종류비를 나타낸 결과 착물형성은 거의 없음을 알 수 있었다. 그러므로 프탈산이 Cu(II)와 FeS<sub>(s)</sub>간의 격자교환반응에 있어서 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 추정할 수 있다. Fig. 3(b)는 프탈산 존재하에서 Cu(II)의 제거반응과 동시에 일어나는 FeS<sub>(s)</sub>의 용해반응을 녹아나오는 Fe(II)의 양으로 나타낸 결과로서 Fig. 3(c)는 Fig. 3(b)의 점선 부분을 규모 확대시킨 그림이다. Fig. 3(b)에서 pH 4 이하에서는 첨가된 Cu(II)의 양보다 10배 이상의 Fe(II)가 녹아 나왔으며 pH 5 이상에서는 Fe(II)의 용해 정도는 매우 감소됨을 알 수 있었다. 전 pH 영역에서 Cu(II)가 100% 제거되는 동시에 녹아나오는 Fe(II)의 양은 첨가된 Cu(II)의 양보다 2배 이상이였다. 이것은 결정 격자로 형성된 FeS<sub>(s)</sub>가 Cu(II)와 반응하여 Fe<sup>2+</sup>이온 대신에 Cu<sup>2+</sup>이온이 교환되는 격자교환반응이 일어나 Cu(II)가 100% 제거됨과 동시에 Fe(II)가 녹아 나옴으로 해석할 수 있다. 또한, 높은 pH에서 Fe(II)의 용해가 감소된 것은 첫 번째로 CuS<sub>(s)</sub>로 코팅된 FeS<sub>(s)</sub>의 표면으로 부분적으로 Fe(II)이온의 재 흡착이 일어나고, 두 번째로 CuS<sub>(s)</sub>로 코팅된 FeS<sub>(s)</sub>의 표면으로 Cu(II)가 반응하지 못하여 남아있는 Cu(II)가 pH가 높은 염기성 영역에서 수산화물 침전인 Cu(OH)<sub>2</sub>의 침전을 형성한다는 것을 예측할 수 있다. 프탈산의 농도 증가와 함께 용해되는 Fe(II)의 양은 감소하였다. 이것은 프탈산이 FeS<sub>(s)</sub>입자에 부분적으로 코팅된 CuS<sub>(s)</sub>표면보다는 FeS<sub>(s)</sub>표면에 흡착이 더 잘 되는 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 FeS<sub>(s)</sub>표면 자리에 리간드와 Cu(II)가 경쟁을 한다고 추정할 수 있다. 일반적으로 수용액에서 격자교환반응의 에너지는 흡착 에너지보다 더 크다고 알려져 있다.<sup>21)</sup> 그러므로 격자교환반응을 통한 Cu(II)의 제거에 있어서 프탈산에 의한 영향은 별로 크지 않을 것이다. 하지만 이와는 반대로 Cu(II)는 프탈산의 흡착에 상당한 영향을 미친다. 이것을 알아보기 위하여 Cu(II) 존재하에서 FeS<sub>(s)</sub>표면에서의 프탈산의 흡착을 Fig. 5에서 조사한 결

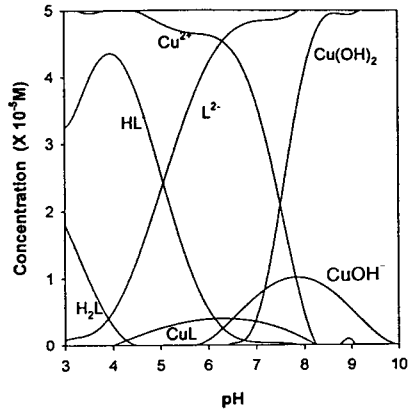


Fig. 4(a). The speciation of 5x10<sup>-5</sup>M Cu(II) and phthalic acid.

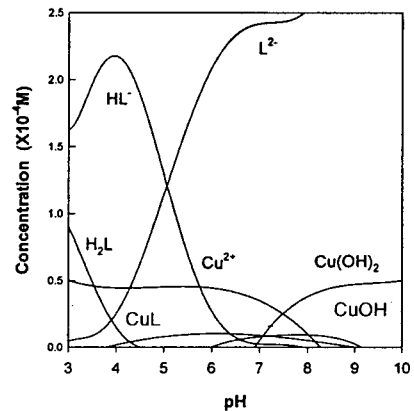


Fig. 4(b). The speciation of 5x10<sup>-5</sup>M Cu(II) and 2.5x10<sup>-4</sup>M phthalic acid.

과 프탈산의 제거율은 pH가 산성과 염기성 영역에서는 약 40% 정도와 pH가 중성 영역에서는 약 60% 정도를 나타내었다. 또한 Cu(II)의 농도가 증가함으로써 프탈산

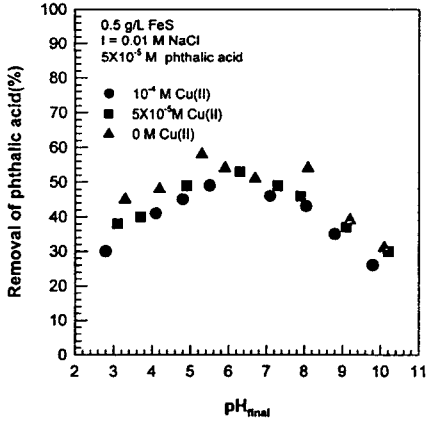


Fig. 5. The adsorption of phthalic acid onto FeS<sub>(s)</sub> affected in the presence Cu(II).

의 흡착정도는 감소되었다. 이것은 프탈산의 흡착이 Cu(II)의 존재에 의해서 많은 영향을 받는다는 위의 설명을 강력하게 뒷받침해 준다.

Fig. 6(a), (b)는 pH를 변수로 하여 격자교환반응에 있어서 EDTA의 영향을 나타낸 것이다. Fig. 6(a)에서 EDTA가 존재하지 않을 때 FeS<sub>(s)</sub>에 의해 Cu(II)가 100% 제거되었으며, Cu(II)와 EDTA를 같은 양으로 넣었을 때 Cu(II)의 제거율은 약 80% 였으며 EDTA양을 5배로 증가시켜 첨가했을 때는 약 20%의 제거율을 나타내었다. 이것으로 금속과의 착화력이 강한 EDTA가 FeS<sub>(s)</sub>에 의한 Cu(II)의 제거에 있어서 많은 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 또한, Fig. 6(b)는 EDTA 첨가시 Fe(II)의 용해 정도를 나타낸 결과로서 Fig. 3(b)에서의 프탈산과는 반대로 FeS<sub>(s)</sub>의 용해 정도는 증가된 EDTA의 양만큼 증가했다. 강력한 킬레이트 물질이 고체표면으로부터 방출된 금속 이온과 착물을 형성하여 고체의

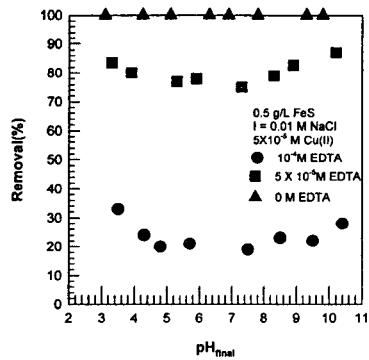


Fig. 6(a). The removal of Cu(II) onto FeS<sub>(s)</sub> affected by the Presence of EDTA.

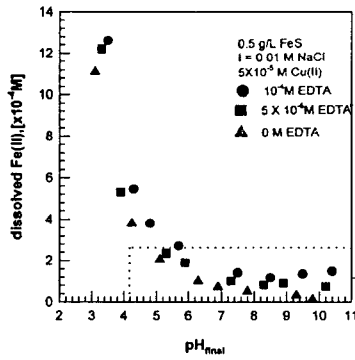


Fig. 6(b)

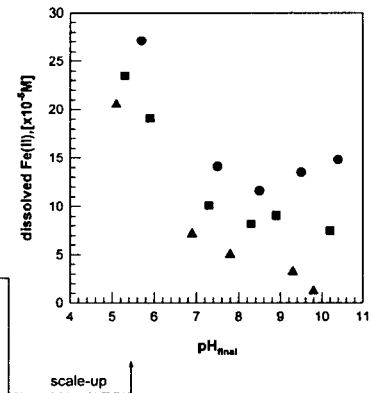


Fig. 6(c)

Fig. 6(b) and 6(c). The dissolution of FeS<sub>(s)</sub> affected by the presence of Cu(II) and EDTA.

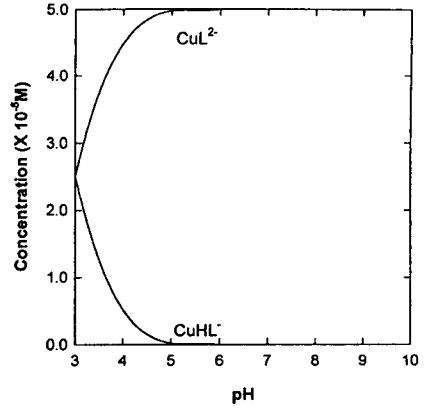


Fig. 7(a). The speciation of 5×10<sup>-5</sup> M Cu(II) and EDTA.

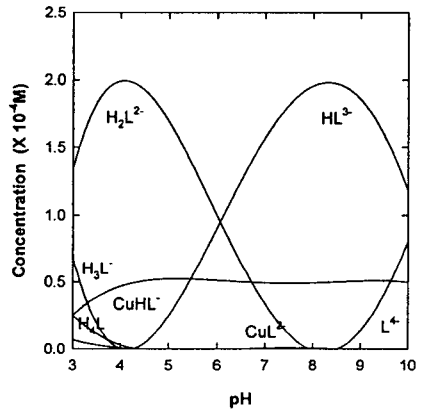


Fig. 7(b). The speciation of 5×10<sup>-5</sup> M Cu(II) and 2.5×10<sup>-4</sup> M EDTA.

용해율을 증가시킨다고 보고되고 있다.<sup>7)</sup> Cu(II)와 EDTA의 비율이 1:1보다는 1:2에서 Cu(II)의 제거율이 현저하

게 감소되었다. 이것은 EDTA의 제거량이 Cu(II)와 양적으로 일치하지는 않는다는 것을 보여준다. 그러므로 EDTA의 농도가 높을 때는 FeS<sub>(s)</sub>표면에서 EDTA와 Cu(II)가 경쟁하여 흡착이 일어난다는 것을 추정할 수 있으므로 정량적인 설명은 어렵다고 사료된다. Fig. 7(a)는 Cu(II)와 EDTA를 같은 양으로 넣었을 때의 종규명을 나타낸 결과로서 pH 5와 6사이에서 CuL<sup>2-</sup>의 착물형태로 존재함을 알 수 있었다. 또한, Fig. 7(b)는 Cu(II)보다 5배 더 많은 양의 EDTA를 첨가하였을 때의 종규명을 나타낸 결과로서 산성 영역에서는 CuHL<sup>-</sup>, 염기성 영역에서는 CuL<sup>2-</sup>의 착물형태로 존재함을 알 수 있었다. 따라서 Cu(II)와 EDTA가 착물을 형성하여 Cu(II)와 FeS<sub>(s)</sub>간의 격자교환반응에 있어서 많은 영향을 미친다는 가능성을 준다. 이러한 가능성을 결정하기 위해 FeS<sub>(s)</sub>에 의한 EDTA의 흡착 거동을 Fig. 8에 나타낸 결과 Cu(II)가 존재하지 않을 때의 FeS<sub>(s)</sub>에 의한 EDTA의 제거는 약 80% 정도를 나타내었다. 또한 Cu(II)의 양을 첨가된 EDTA 양보다 2배 증가시켜 첨가하였을 때는 Cu(II)와 EDTA가 착물을 형성하여 FeS<sub>(s)</sub>의 표면에 EDTA가 흡착되는 양이 감소함으로써 EDTA의 제거율은 약 30% 정도를 나타내었다. 이것으로 FeS<sub>(s)</sub>표면에서의 EDTA의 흡착에 Cu(II)가 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 또한 EDTA의 제거는 낮은 pH 영역에서 중성 영역으로 갈수록 증가하였으며, 염기성 영역으로 갈수록 감소하였다. 이러한 거동은 수화된 고체표면에서의 음전하를 띄는 유기물의 전형적인 형태이다.<sup>13)</sup>

이상의 결과는 유기 리간드의 존재가 FeS<sub>(s)</sub>에 의한 중금속 제거에 영향을 미친다는 것을 알 수 있고, 또한 황화침전법에서 황화중금속으로 제거된 중금속이 유기 리간드에 의해 용출될 수 있으므로 소택지 내의 황화침전물의 안정성 예측에 중요한 자료가 될 수 있으리라 사료된다.

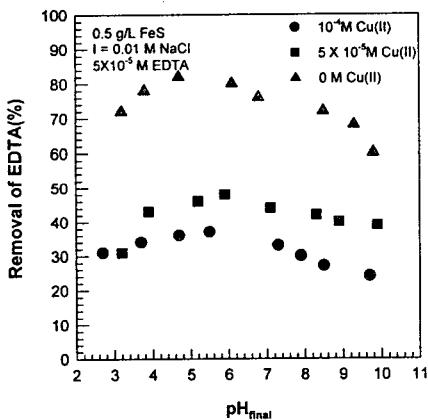


Fig. 8. The adsorption of EDTA onto FeS<sub>(s)</sub> affected in the presence of Cu(II).

5. 결 론

FeS<sub>(s)</sub>를 입자크기를 170~200 메쉬로 하여, 수용액 내에서 유기리간드 존재시 Cu(II)와 FeS<sub>(s)</sub>/물의 경계면에

서 일어나는 반응은 다음과 같다.

1. FeS<sub>(s)</sub>의 표면특성을 조사하기 위해 pH에 따른 Zeta potential을 측정된 결과, pH<sub>ZPC</sub>는 7로 나타났고, 이 온강도의 영향은 거의 없음을 알 수 있었으며, 킬레이트제인 EDTA 첨가시 전 pH영역에서 표면전위가 (-)값으로 나타남을 알 수 있었다.
2. 금속착화력이 비교적 약한 킬레이트제인 프탈산이 존재시 FeS<sub>(s)</sub>에 의한 중금속 제거특성을 조사하기 위해 중금속으로 Cu(II)를 사용하여 회분식 실험을 한 결과 전 범위의 pH 영역에서 100%의 제거효과를 나타내었다. FeS<sub>(s)</sub>의 용해정도는 프탈산의 농도증가와 함께 감소하였고, FeS<sub>(s)</sub>에 의한 프탈산의 흡착에는 Cu(II)가 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.
3. 금속착화력이 아주 강한 킬레이트제인 EDTA 존재시 제거율은 현저히 감소하였다. FeS<sub>(s)</sub>의 용해정도는 증가된 EDTA 양만큼 증가하였다. FeS<sub>(s)</sub>에 의한 EDTA의 흡착정도는 Cu(II)의 양이 많이 첨가될수록 감소하였다. 낮은 pH에서 EDTA의 흡착은 증가하였으며, pH가 증가할수록 EDTA의 흡착은 감소됨을 알 수 있었다.
4. 폐수처리 공정에서 용해도에 의한 황화침전물을 형성시켜 pH 조절없이도 중금속 처리를 할 수 있음을 알 수 있었다.
5. 소택지 구성에 의한 폐광폐수 처리시 유기 리간드가 중금속 제거에 영향을 미침을 알 수 있었고, 이 결과는 소택지 내의 황화중금속의 장기적 안정성을 예측하는데 중요한 자료가 됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Benjamine, M. M. and J. O. Leckie, 1981, Conceptual Model for Interactions Adsorption, *Env. Sci. & Tech.*, **15**, 1050.
- 2) Leckie, J. O. and R. O. James, 1974, Control Mechanisms for Trace Metals in Natural Waters, *Aqueous Environmental Chemistry of Metals* (Ed. Rubin, A.J.), Ann Arbor Sci., Michigan.
- 3) James, R. O. and G. A. Parks, 1975, Adsorption of Zn(II) at the Camabar(HgS)/H<sub>2</sub>O Interface, *AIChE Symp. Ser.*, **71**, 157.
- 4) Lu, J. C. S. and K. Y. Chen, 1977, Migration of Trace Metals in Interface of Seawater and Polluted Surfical Sediments, *Env. Sci. & Tech.*, **11**, 174.
- 5) Park, S. W., 1987, Specific Chemical Reactions at the Cadmium Sulfide-Water Interface, Ph.D Thesis, University of Delaware.
- 6) Werner Stumm and James J. Morgan., 1981, *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John-Wiley & Sons, Inc., 287pp.
- 7) Chang, H. C. and E. Matijevic, 1983, Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents. IV. Dissolution of Hematite, *J. Colloid Intf. Sci.*, **92**, 479.
- 8) Bhattacharyya, D., et al., 1981, Precipitation of

- Heavy Metals with Sodium Sulfide, AICHE Sym. Series, **77**, 31.
- 9) Brown, J. R., et al., 1979, Mercury Removal from Water by Iron Sulfide Minerals. An Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA) Study, Env. Sci. & Tech., **13**, 1142.
- 10) Moigmard, M. S., R. O. James and T. W. Healy, 1977, Adsorption of Calcium at the Zinc Sulfide-Water Interface, Aust. J. Chem., **30**, 733.
- 11) F. Vaslow G. E. Boyd and J. Amer, 1952, Chem. Soc., **74**, 4691.
- 12) George R. Helz and Lewis M. Horzempa, 1983, EDTA as a Kinetic Inhibitor of Copper(II) Sulfide Precipitation, Water Res., Vol. **17**, 167.
- 13) Kummert, R. and W. Stumn, 1980, The Surface Complexation of Organic Acids on Hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, J. Colloid & Interface Sci., **75**, 373.